



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 35 46 594 C 2**

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 08 F 212/06**  
C 08 F 2/06  
C 09 D 175/04  
C 09 D 163/00  
C 09 D 101/18

⑯ Aktenzeichen: P 35 46 594.8-44  
⑯ Anmeldetag: 23. 12. 85  
⑯ Offenlegungstag: 10. 12. 87  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 12. 92

**DE 35 46 594 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Synthopol Chemie Dr.rer.pol. Koch GmbH & Co KG,  
2150 Buxtehude, DE

⑯ Teil aus: P 35 45 891.7

⑯ Erfinder:  
Dalibor, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 2000 Norderstedt, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 30 05 945  
DE-OS 14 94 421  
US 26 81 897

⑯ Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten und ihre Verwendung

**DE 35 46 594 C 2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten durch Polymerisation in inerten Lösungsmitteln oder deren Gemischen, die bevorzugt einen Siedebereich von 120°C bis 180°C aufweisen, durch Erhitzen in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 sowie ihre Verwendung gemäß den Ansprüchen 7 und 8.

Aufgabe der Erfindung ist es, solche Copolymerisatlösungen zur Verfügung zu stellen, die mit Polyisocyanaten und/oder mit Polyisocyanat abspaltenden Verbindungen ausgehärtet werden. Die Copolymerisate sollen mit in der Lackindustrie üblichen Nitrocellulosen und/oder Epoxidverbindungen verträglich sein und ebenfalls mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden.

Bindemittelgemische, die die erfundungsgemäße Copolymerisatlösung und bevorzugt zusätzlich in der Lackindustrie übliche Nitrocellulosen und/oder Epoxidharze enthalten, liefern Überzugsmittel, die mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden und die folgende überraschende Eigenschaften aufweisen:

- 15 1. Die Überzugsmittel zeichnen sich durch ein ausgezeichnetes Haftvermögen in Form von Grundierungen auf Stahl, Aluminium und Zink aus und sie weisen auch ein verbessertes Haftvermögen gegenüber dem aufzubringenden Decklack auf.
- 20 2. Die Überzugsmittel der vorstehend genannten Art sind füllstarke Grundier- und Spritzfüller, die frei von Chromaten sein können, die nach dem Aufbringen schnelle Trocknung und Schleifbarkeit besitzen.
- 25 3. Die Überzugsmittel der vorstehend genannten Art liefern nach dem Auftragen eine Korrosionsschutzgrundierung, die gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweist und bei der das Haftungsvermögen zum metallischen Untergrund durch Wassereinwirkung nicht beeinträchtigt wird.

In der US 26 81 897 sind Überzugsmittel auf der Basis eines Gemisches aus einem wärmehärtbaren alkylierten Aminoplastharz und einem thermoplastischen Copolymeren eines Hydroxyalkylesters einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure und einer Verbindung mit einer  $\text{CH}_2=\text{C} <$ -gruppe und/oder einem Alkylester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure. In den Beispielen 1, 3 und 4 werden 48 bis 50prozentige Copolymerisatlösungen aufgebaut aus  $\beta$ -Hydroxyethylmethacrylat, Styrol, Butylmethacrylat durch Erhitzen unter Rückfluß in Amylacetat und 2,2-Bis(di-tert.-butyl(peroxybutan hergestellt. Überzüge gemäß dieser Patentschrift hergestellt, besitzen jedoch keinen genügenden Glanz.

In der DE-OS 14 94 421 ist ein Bindemittel für wärmehärtbare Überzüge aus thermoplastischen, Hydroxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten und veretherten Aminoplasten in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Filmbildner die folgenden Komponenten enthalten:

- 35 a) 70—95 Gew.-Tl. eines thermoplastischen Mischpolymeren aus  
40—70 Gew.-Tl. Styrol,  
50—20 Gew.-Tl. eines Esters der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einem aliphatischen, 6—12 C-Atome enthaltenden Alkohol,  
10—30 Gew.-Tl. Acryl- bzw. Methacrylsäure- $\beta$ -hydroxyethylester sowie  
40 0,1—5 Gew.-Tl. einer ungesättigten Carbonsäure und  
b) 5—30 Gew.-Tl. eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd, Dicyandiamid, einem Harnstoff oder einem Aminotriazin, das mit einem aliphatischen Alkohol verethert ist, beschrieben.

45 In der DE-OS 30 05 945 ist ein Verfahren zur Herstellung gelfreier, Hydroxylgruppen enthaltender und einen Gehalt von 0,25—2,0 Gew.-% Carboxylgruppen aufweisender Polyacrylate aus Veresterungsprodukten von Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten auf der Basis copolymerisierter Einheiten der (Meth-)Acrylsäure, Vinylaromaten und (Meth-)Acrylsäureestern mit Glycid in Gegenwart eines basischen Katalysators bei erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Carboxyäquivalent eines Copolymerisats aus 50 copolymerisierten statistisch verteilten Einheiten von

- 3—20 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure  
50—90 Gew.-% Styrol und/oder Methylmethacrylat  
55 5—30 Gew.-% Acrylsäurealkylester mit 1—8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, Methacrylsäurealkylester mit 2—8 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Mischungen der vorgenannten (Meth-)Acrylsäureester

mit einem mittleren Molgewicht von etwa 3000—60 000 (gelchromatographisch bestimmt) und einer molekularen Uneinheitlichkeit U von 0,5—2,0, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, mit zwischen 0,01 und 0,1 Gew.-% eines tertiären aliphatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Amins versetzt und zu dieser Mischung bei einer Temperatur zwischen 100° und 200°C 0,5 bis 1,3 Mol Glycid kontinuierlich oder diskontinuierlich in einem Zeitraum von 0,2—10 Stunden zudosiert und 4—15 Stunden bei den angegebenen Temperaturen nachröhrt, angegeben.

Das Bindemittelgemisch soll lagerstabil trotz des Vorhandenseins von Carboxylgruppen im Copolymerisat harz und Epoxidgruppen im Epoxidharz sein. Das bedeutet, daß bei der Lagerung des Bindemittelgemisches nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Bekanntlich haben Auto- und Autoreparatur-Reaktionsslacke auf der Basis von Acrylharzen und Polyisocyanaten, wie diese z. B. in den DE-PS 28 58 096, 28 58 097 und 28 58 105 beschrieben sind, sehr vorteilhafte

Eigenschaften bezüglich der guten Glanzhaltung und in den Beständigen gegenüber Superbenzin, Reinigungsmitteln und Oberflächenhärte des Decklacksystems.

Verbesserungsbedürftig sind jedoch die Grundiermittel, die bei der Autoreparaturlackierung auf den Stahlblechuntergrund aufgebracht werden. Die bisherigen Grundierungen basieren auf schnell trocknenden Polyester, jedoch haben die damit hergestellten Überzüge ungenügende Korrosioneigenschaften. Außerdem ist das Haftungsvermögen zwischen Polyestergrundierungen und den Reaktionslacküberzügen verbessерungsbedürftig.

Durch die Erfindung werden Copolymerisatlösungen zur Verfügung gestellt, die durch Polyisocyanate ausgehärtet werden und die es gestatten, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüller zu formulieren, die in mehreren Richtungen vorteilhafte überraschende Effekte liefern.

Die Komponente B die als Copolymerisat vorliegt, wird in an sich bekannter Weise durch Polymerisation in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren (einzelnen oder im Gemisch) der Vinylverbindungen in organischen inerten Lösungsmitteln hergestellt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform zum Herstellen der Copolymerisate werden inerte organische Lösungsmittel mit einem Siedebereich von etwa 120 bis etwa 180°C unter inertem Schutzgas zum Sieden erhitzt und unter allmählicher Zugabe des Monomerengemisches der Vinylverbindungen im Verlaufe von 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden, in Anwesenheit mindestens eines Polymerisationsinitiators, bevorzugt zweier Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert, wobei Reaktionswasser aus dem siedenden Reaktionsansatz durch azeotrope Destillation unter Rückführung des wasserfreien Destillates laufend entfernt wird. Nach beendeter Zugabe der Vinylmonomeren wird noch so lange nachpolymerisiert, bis diese einpolymerisiert vorliegen, wozu etwa 2 bis etwa 8 Stunden, bevorzugt 3,5 bis 5 Stunden, erforderlich sind.

In einer besonderen Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die durch gemeinsame Polymerisation von

- a) 49,00—51,00 Gew.-% Styrol,
- b) 16,00—18,00 Gew.-% Methylmethacrylat,
- c) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,
- d) 14,00—16,00 Gew.-% Hydroxyethylacrylat und
- e) 15,00—18,00 Gew.-% Ethylhexylacrylat

erhalten worden sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die durch gemeinsame Polymerisation von

- a) 29,00—31,00 Gew.-% Styrol,
- c) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,
- d) 28,00—30,00 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat und
- e) 15,00—18,00 Gew.-% Butylacrylat

erhalten worden sind.

Als Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise einzeln oder im Gemisch brauchbar: Diacylperoxide, Ketoperoxide, Alkylhydroperoxide, Alkylperester, z. B. Benzoylperoxid, Hydroxyheptylperoxid, 1-Hydroxycyclohexylperoxid, t-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxidoctoat, di-tert.-Butylperoxid sowie alle Peroxide, deren Halbwertszeiten in einem Temperaturbereich von 50° bis 150°C liegen.

Zur bevorzugten Ausführungsform gehören folgende Peroxidkombinationen:

Dibenzoylperoxid-C<sub>12</sub>moll. Hydroperoxid;  
Dibenzoyl-di-tert.-Butylperoxid;  
tert.-Butylperoctoat-Cumolhydroperoxid;  
tert.-Butylperoctoat-di-tert.-Butylperoxid;  
tert.-Butylperbenzoat-Cumolhydroperoxid und  
tert.-Butylperbenzoat-di-tert.-Butylperoxid.

Die Monomeren d sind Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylmethacrylat.

Die Monomeren c sind Hydroxalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z. B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, Butandiolmono-, Hydroxybutyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxyhexyl-, Hydroxyheptyl- und Hydroxyoctylacrylat und/oder methacrylat.

Die Monomeren e sind z. B. n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl- und/oder 2-Ethylhexyl-acrylat.

Als Epoxidharze können im Prinzip die dem Fachmann bekannten Epoxidharze verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A, wie

5

10

15

20

25

30

35

40

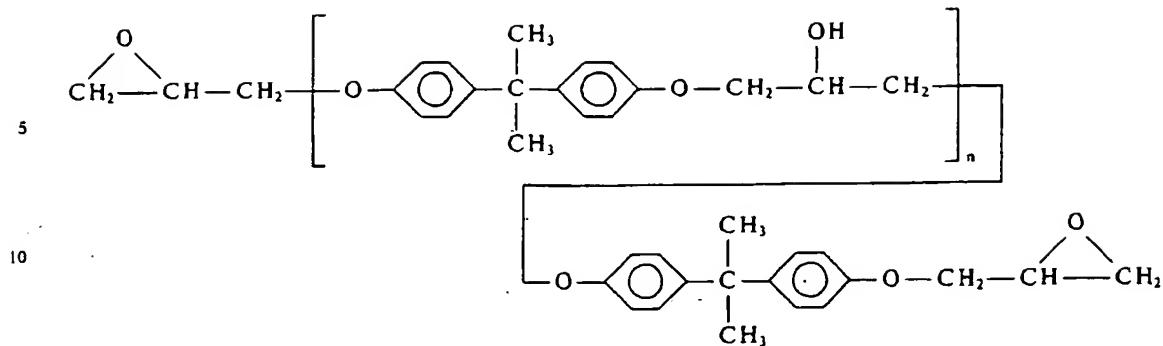
45

50

55

60

65



15 worin n einen Wert von null bis zehn bedeutet, oder F und Epichlorhydrin. Weitere Beispiele von Epoxidharzen sind Epoxinovolakharze der Diglycidylether des hydrierten Bisphenol-A oder cycloaliphatische Polyepoxidverbindungen, wie sie z. B. in H. Jahn "Epoxidharze", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969, oder in H. Batzer und F. Lohse in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 10, S. 563 ff., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, beschrieben sind.

20 Bevorzugt werden als Komponente C Epoxidharze auf der Grundlage von Umsetzungsprodukten von Epichlorhydrin mit Bisphenol A mit Epoxidäquivalenten von etwa 400 bis etwa 1000, wobei der bevorzugteste Bereich zwischen etwa 500 bis etwa 600 liegt.

25 Die Herstellung des Bindemittelgemisches erfolgt, indem Lösungen der Komponente B und Lösungen der Komponente C in inerten organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Erwärmen auf 80° bis 150°C, vermischt werden.

30 Bei Herstellung des Bindemittelgemisches können auch Zusätze von niedrigviskosen Epoxidharzen zweckmäßig sein. Hierfür eignen sich besonders die Diglycidylether aliphatischer Diole, z. B. des Butandiol-1,4; Hexandiol-1,6 oder des Neopentylglykols.

35 Da beim Vermischen, besonders in der Wärme Umsetzungen der Komponente B mit der Komponente C möglich sind, kann es von Vorteil sein, wenn man dem Gemisch von Epoxidharz und Carboxylgruppen aufweisenden Copolymerisat einen Katalysator in wirksamen Mengen zusetzt, der die Modifizierungsreaktion beschleunigt. Besonders bevorzugt sind als Katalysatoren Alkaliverbindungen, wie Natrium-, Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen – einzeln oder im Gemisch –, beispielsweise die Carbonate, Bicarbonate, Formiate und die Hydroxide, quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder -jodid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid oder -acetat.

40 Im allgemeinen ist es ausreichend, von etwa 0,005 Gew.-% bis etwa 0,5 Gew.-% der vorstehend genannten Modifizierungskatalysatoren zuzufügen, wobei sich die Gew.-% auf das Gewicht des anwesenden Copolymerisates und der Epoxidverbindung(en) bezieht. Es sind alle Modifizierungskatalysatoren der vorstehend genannten Art brauchbar, die zumindest bei der Zugabe und/oder beim Halten auf Modifizierungstemperaturen in Lösung gehen, wobei die Modifizierungskatalysatoren jedoch frei von solchen Bestandteilen sein sollen, die bei der Weiterverarbeitung und Aushärtung sich ungünstig auswirken können.

45 Für die Härtung der Bindemittelmischung werden Polyisocyanate verwendet. Beispiele hierfür sind: 3,5,5-Trimethyl-1-cyanat-3-isocyanatmethylcyclohexan, di(2-Isocyanatethyl)bicyclo-(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarboxylat, 2,4-Toluylen-diisocyanat, 2,6-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Toluclidindiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexyl-4,4'-methandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatdiphenylether, 2,4,6-Toluenterisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Ethylentriisocyanat, Propylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1,3-dimethylbenzoldiisocyanat, 1,4-Dimethylcyclohexandiisocyanat, 1-Methylcyclohexan-2,4-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexyliisocyanat), Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexyliisocyanat, Lysindiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Trimethylbenzol-2,4,6-triisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat und Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat; Di- oder Triisocyanate hergestellt durch Umsetzung von einem Polyisocyanat mit einem niedrigmolekularen Diol oder Triol (beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butylen glykol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentadiol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan); Cyanuraten, die durch Umsetzung der genannten Diisocyanate unter Ringbildung erhalten wurden.

55 Besonders wertvolle Polyisocyanate sind Biuretgruppen enthaltende Triisocyanate, welche durch Umsetzung aus 3 Molen Diisocyanat und einem Mol Wasser erhalten werden, z. B. das Biuret vom Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Methylen-bis(cyclohexyliisocyanat) oder 3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyliisocyanat. Geeignet sind auch Polyisocyanate, die durch heterocyclischen Ringschluß aus 3 Molen Diisocyanat, z. B. Hexamethylendiisocyanat erhalten werden.

60 Anstelle der Polyisocyanate können auch Polyisocyanate abspaltende Verbindungen Verwendung finden, ferner Isocyanatgruppen enthaltende Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan, mit Polyisocyanaten, beispielsweise das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluylen-diisocyanat, ferner trimerisierte oder polymerisierte Isocyanate, wie sie etwa in der DE-PS 9 51 168 beschrieben werden.

65 Falls gewünscht, kann die Aushärtung der Bindemittelmischung mit den Polyisocyanaten als Härtern durch die Zugabe von Aushärtungskatalysatoren beschleunigt werden. Hierfür sind als Aushärtungskatalysatoren Stan-

noacylate oder Stannoalkoxide geeignet, die mit Hydroxyl-, Halogen-, Keto- oder anderen Gruppen substituiert sein können, die die Aushärtungsreaktion nicht nachteilig beeinflussen. Unter den Stannoacylaten, die als Aushärterkatalysatorkomponente Verwendung finden können, werden die zweiwertigen Zinnsalze von Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 54 Kohlenstoffatomen genannt; diese Carbonsäuren können gesättigte Säuren, wie Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Ethylphthalsäure und ungesättigt sein, wie Ölsäure, Linolsäure, Oleostearinsäure, Ricinolsäure. Zur Verdeutlichung seien als geeignete Stannoacylate Stannoacetat, Stannopropionat, Stanno-oxalat, Stannobutyrat, Stannotartrat, Stannovalerat, Stannoctanoat, Stannostearat, Stannooleat, Dibutyl-zinndilaurat genannt. Unter den Stannoalkoxiden, die als Aushärtungskatalysatoren Verwendung finden können, sind die zweiwertigen Zinnsalze von gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispiele hierfür von geeigneten Stannoalkoxiden sind Stannomethoxid, Stannoisopropanoxid, Stannobutoxid, Stanno-t-butoxid, Stanno-2-ethyl-hexoxid, Stannotridecanoxid, Stannoheptadecanoxid, Stannophenoxyd sowie o-, m- und p-Stannocresoxide.

Die Überzugsmittel, die das Bindemittelgemisch der Erfindung und die Polyisocyanate als Härter enthalten, werden durch gründliches Vermischen der verschiedenen benötigten Komponenten in den erforderlichen Mengen nach den für reaktive Komponenten enthaltende Zubereitungen bekannten Regeln hergestellt und verwendet.

Die Gesamtmenge an Isocyanatgruppen in den Überzugsmitteln muß ausreichend sein, damit die Isocyanatgruppen mit den reaktiven Wasserstoffatomen, die bei Beginn der Aushärtung vorliegen oder im Verlaufe der Aushärtungsreaktion gebildet werden, reagieren können.

Es werden 0,5 bis 1,10 Äquivalente, vorzugsweise 0,8 bis 1,05 Äquivalente, Isocyanat pro reaktives Wasserstoffatom verwendet.

Die Konzentration an Stannosalz in dem Überzugsmittel kann zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Bindemittelgemisches und der Polyisocyanate, betragen.

Bei der Herstellung der Copolymerisate B werden inerte organische Lösungsmittel, einzeln oder im Gemisch, verwendet, die es gestatten, den gewünschten Siedebereich von etwa 120 bis etwa 180°C einzustellen und geeignet sind, das Copolymerisat B in Lösung zu halten und auch bei der Herstellung der Bindemittelmischung durch Zugabe der Epoxidverbindungen als Komponente C trübungsfreie Lösungen ergeben. Beispiele hierfür sind aromatische Lösungsmittel sowie Ester mit Siedepunkten von 120° bis 180°C.

Bei der Herstellung der Reaktionslacküberzugsmittel durch Vermischen des Bindemittelgemisches mit Polyisocyanaten sowie den üblichen Bestandteilen, wie diese für die Herstellung von Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern üblich sind, werden ebenfalls in der Lackindustrie übliche inerte organische Lösungsmittel mit verwendet, deren Siedepunkte wesentlich niedriger liegen können, um eine schnelle Trocknung durch Abdunsten der Lösungsmittel im aushärtenden Reaktionslacküberzugsmittel zu erzielen.

Zu den üblichen Bestandteilen für die Herstellung von Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern gehören auch in der Lackindustrie übliche Nitrocelluloseslösungen in inerten organischen Lösungsmitteln. Der Anteil der Nitrocellulose kann bis 10 Gew.-% (als Festkörper) in der Bindemittelmischung betragen.

#### Beispiel 1:

##### Herstellung des Copolymerisats 1

940 g eines aromatischen Lösungsmittelgemisches mit den Siedepunkten von 140—160°C (Shellsol A) werden mit

450 g Ethylenglykolazetat in einem Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung ausgerüstet ist, auf 160°C erhitzt. Es wird ein Gemisch, bestehend aus:

610 g Methylmethacrylat,

997 g Hydroxyethylmethacrylat,

990 g Styrol,

43 g Acrylsäure,

674 g n-Butylacrylat,

70 g di-tert.-Butylperoxid und

70 g Dibenzoylperoxid, 75%ig in Wasser dispergiert bzw. gelöst, gleichmäßig in 7 Stunden hinzugefügt. Während des Zulaufs der Monomerenmischung fällt die Destillationstemperatur auf 150°C ab. Danach wird noch 5 Stunden nachpolymerisiert und ein Feststoffgehalt von 70 Gew.-% im Lösungsmittelgemisch erreicht. Zur Viskositätsmessung wird die Copolymerisatlösung auf 60 Gew.-% mit einem handelsüblichen aromatischen Lösungsmittel Shellsol A (beschrieben in der Firmendruckschrift Shellsol A der Esso AG) und Ethylglykolacetat im Volumenverhältnis 2 : 1 verdünnt. Die Viskosität beträgt 1500—1800 cP bei 20°C. Die Säurezahl des Copolymerisates als Festharz hat den Wert 11—13 und die Hydroxylzahl des Festharzes beträgt 120.

#### Referenzbeispiel 1:

##### Herstellung der Bindemittelmischung 1

2500 g des Copolymerisats 1 werden bei 90°C mit 2320 g eines Epoxidharzes auf der Basis eines Umsetzungsproduktes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, welches ein Epoxidäquivalent von 450—530 besitzt und 70%ig in Xylol gelöst ist, bei 90°C 1—2 Stunden gehalten. Es werden folgende Kennzahlen für die Bindemittelmischung-Lösung erhalten:

72 gew.-%ig Feststoff, Säurezahl des Bindemittelmischungs-Festharzes 7, Hydroxylzahl des Bindemittels 5

# DE 35 46 594 C2

schungs-Festharzes 200—230.

Viskosität der Bindemittelmischung 1 beträgt 13 000—15 000 cP bei 20°C.

## Referenzbeispiel 2:

5

### Herstellung der Bindemittelmischung 2

1750 g des Copolymerisats 1, 72-gew.-%ig in Shellsol A und Ethylglykolacetat im Volumenverhältnis 2 : 1 gelöst,  
750 g Ethylglykolacetat,  
140 g Xylol,  
230 g Butylacetat 98/100%,  
100 g Calciumnaphthenat (4 Gew.-% Calciumgehalt),  
100 g Silikonöllösung L 050, 1%ig in Xylol gelöst und  
480 g Epoxidharz auf der Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A 33%ig in Ethylglykolacetat/Xylol, im Volumenverhältnis 2 : 1 gelöst, mit einem Epoxidäquivalent von 2400—4000, bezogen auf 100%iges Epoxidharz, werden gemischt.

## Anwendungsbeispiel 1:

20

### a. Herstellung eines Stammlackes

Die vorstehend im Referenzbeispiel 2 erhaltene Bindemittelgemisch-2-Lösung wurde mit  
750 g Talkum,  
940 g Titandioxid A HR (Anatas),  
2170 g Aluminiumsilikat ASP 400,  
940 g Zinkphosphat,  
140 g Eisenoxid gelb und  
280 g Zinkoxid im Disolver versetzt. Danach wird dieses Mahlgut über eine Perlühle gegeben, bis eine  
Kornfeinheit von kleiner als 25 µm erreicht ist. Dann werden  
480 g Bentone Paste (enthält 10 Gew.-% Bентоне 34 und 4 Gew.-% Bykumen 40 gew.-%ig als Netzmittel und  
750 g Nitrocelluloselösung, 20 gew.-%ig in Butylacetat aus E 400 Nitrocellulosewolle im Mischer zugegeben.

### b. Herstellung der Härterlösung

35

3650 g Triisocyanat, welches aus 3 Molen Hexamethylendiisocyanat und einem Mol Wasser hergestellt worden ist und einen NCO-Gehalt von 21 Gew.-%, bezogen auf den 100%igen Härter hat, wird in 1800 g Xylol, 2600 g Ethylglykolazetat und 1950 g Butylacetat gelöst.

40

### c. Herstellung der Reaktionsüberzugsmittelmischung

4 Volumenteile Stammlack gemäß Absatz a werden mit 1 Volumenteil Härterlösung gemischt und mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 2800 g Xylol, 4000 g Ethylglykolazetat und 3200 g Butylacetat auf Spritzviskosität von 20 bis 25 Sekunden, gemessen im DIN-Becher mit der Auslauföffnung 4 mm bei 20°C eingestellt.

45

### d. Verarbeitung der Reaktionsüberzugsmittelmischung

Die erhaltene Reaktionsüberzugsmittelmischung wird in eine Spritzapparatur gefüllt. Mit zwei bis drei Spritzgängen werden 50 µm Trockenfilmschichtdicken als Grundierung auf dekapiertem Stahlblech erzielt. Die Trockenzeit bei 23°C beträgt ca. 2 Stunden. Forcierte Trocknung bei 60°—80°C ist innerhalb von 20 bzw. 15 Minuten möglich. Die Schleifbarkeit des erhaltenen Überzuges ist — falls erforderlich — nach den Trockenzeiten gegeben. Überlackiert werden kann diese Grundierung mit Alkydharzdecklacken oder mit Zweikomponenten-Decklacken auf der Basis von Hydroxylgruppen enthaltenden Polymerisaten und Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen Polyisocyanaten. Es können handelsübliche Decklacke aus dem Autoreparaturbereich, z. B. Zweikomponentenacryldecklacke gemäß DE-PS 28 51 613, Beispiel 2 und DE-PS 28 51 614, Beispiel 2 zur Anwendung kommen.

Nach Lagerung von 7 Tagen bei Raumtemperatur werden die mit der vorstehend genannten Grundierung beschichteten Bleche folgenden Prüfungen unterzogen:

60 1. Salzsprühnebelprüfung gemäß DIN 50 021 (480 Stunden Test),  
2. Beanspruchung im Schwitzwasserklimatest DIN 50 017 von 240 Stunden (c auf der Fläche und am Schnitt; d auf der Fläche und am Schnitt).

Anschließend wurde die Bewertung nach folgenden Kriterien vorgenommen:

65

a. Blasengrad gemäß DIN 53 209 auf der Fläche und am Schnitt.  
b. Haftung gemäß DIN 53 151 auf der Fläche und am Schnitt.

## Zu 1. Beurteilung nach dem 480 Std. Salzsprühtest:

a. auf der Fläche m0/g0; am Schnitt m3/g5,  
 b. auf der Fläche Gt0; am Schnitt Unterwanderung 3 mm,

5

## Zu 2. Beurteilung nach 240 Stunden Schwitzwassertest:

c. auf der Fläche m0/g01 am Schnitt m0/g0,  
 d. auf der Fläche Gt1; am Schnitt 3 mm Unterwanderung.

10

Vergleichbare handelsübliche, gute 2 Komponenten-Grundierfüller zeigten im Salzsprühtest schlechtere oder gar keine Haftung wie auch verstärkte Blasenbildung. In noch stärkerem Unfang zeigten sich die Unterschiede im Schwitzwassertest. Bei allen Produkten handelte es sich wie bei dem erfindungsgemäßen Produkt um chromatfreie Materialien.

15

## Beispiel 7:

## Herstellung des Copolymerisats 7

In einem Reaktionskolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung versehen ist, werden 450 g Butylacetat und 4170 g Xylol eingefüllt und bis zum Rückfluß bei 133° – 137°C erhitzt.

20

Im Verlauf von 4 Stunden lässt man eine Lösung, bestehend aus

2440 g Styrol,  
 87 g Acrylsäure,  
 710 g Hydroxyethylacrylat,  
 835 g Methylmethacrylat,  
 720 g 2-Ethylhexylacrylat und  
 70 g di-tert.-Butylperoxid

25

gleichmäßig in das siedende Lösungsmittelgemisch einfließen.

30

Nach beendetem Zulauf wird noch 4 weitere Stunden durch Erhitzen unter Rückfluß gehalten, damit die Polymerisation vollständig erfolgt.

Der Festkörper dieser Copolymerisatlösung beträgt 51 Gew.-%. Das Copolymerisat hat eine Säurezahl von 13 – 15 und eine Hydroxyzahl von 80 – 85. Die Viskosität der Copolymerisatlösung beträgt im DIN-Becher mit 4 mm Auslauföffnung bei 20°C gemessen 250 – 280 Sekunden.

35

## Referenzbeispiel 3:

## Herstellung der Bindemittelmischung 3

In 2100 g der vorstehend erhaltenen Copolymerisatlösung 7 werden 350 g eines handelsüblichen Epoxidharzes auf der Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A mit der Bezeichnung Epikote 1001 (in der Firmenschrift Epikote 1001 der Shell AG beschrieben) gegeben, danach werden 450 g Xylol, 350 g Butylacetat und 200 g Methylglykolacetat zugegeben und so lange durchgeführt, bis eine homogene Lösung vorliegt.

40

## Anwendungsbeispiel 2

## a. Herstellung eines Stammlackes für Autoreparaturfüller

Die im Beispiel 3 erhaltene Bindemittelmischung 3 wird mit  
 1000 g Titandioxid RN 59,  
 2300 g ASP 600  
 150 g Eisenoxidgelb,  
 1000 g Zinkphosphat ZP 10  
 800 g Talkum AT extra,  
 300 g Zinkoxid NT,  
 100 g Bentone 38 Paste, 10 gew.-%ig in 86 Gew.-% Xylol und 4 Gew.-% Bykumen (Netzmittel),  
 100 g Siliconöl LO 50, 1% Xylol und  
 800 g Nitrocellulosewolle E 400, 20% Butylacetat  
 in üblicher Weise gemischt und homogenisiert.

50

55

60

## b. Härterlösung

Als Härterlösung dient ein handelsübliches Polyisocyanat mit der Bezeichnung Desmodur N (beschrieben im Firmenprospekt Desmodur N der Bayer AG als Umsetzungsprodukt aus 3 Molen Hexamethyldiisocyanat und einem Mol Wasser).

65

## c. Herstellung der Reaktionsüberzugsmittelmischung (Autoreparaturfüller).

420 g Desmodur N (75 Gew.-% Polyisocyanat und 25 Gew.-% Lösungsmittel) wird mit dem vorstehend gemäß a erhaltenen Stammlack vermischt.

5 Zum Einstellen der Spritzviskosität dient ein Lösungsmittelgemisch aus  
 2500 g Ethylglykolacetat,  
 2000 g Shellsol A  
 4000 g Xylol und  
 1500 g Butylacetat.

10

## d. Verarbeitung der Reaktionsüberzugsmittelmischung (Autoreparaturfüller).

Es wird gemäß den Angaben im Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt d gearbeitet. Die Prüfung des aufgebrachten Autoreparaturfüller-Überzugs hatte vergleichbare Eigenschaften ergeben, wie diese am Ende des Anwendungsbeispiels 1 angegeben sind.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die durch gemeinsame Polymerisation von

20 a) 48,00 – 52,00 Gew.-% Styrol,  
 c) 31,00 – 34,00 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat,  
 e) 14,00 – 21,00 Gew.-% Butylacrylat

erhalten worden sind. Die bevorzugteste Ausführungsform aus dieser Gruppe von bevorzugten Copolymerisaten wird durch die Herstellung des folgenden Copolymerisates 8 verdeutlicht.

25

## Herstellung des Copolymerisates 8

In einem Reaktionskolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung versehen ist, werden 1200 g aromatisches Lösungsmittelgemisch mit einem Siedepunkt von 30 162° – 177°C auf 165° – 173°C bei steigender Rückflußtemperatur erhitzt.

Im Verlaufe von 7 Stunden lässt man eine Lösung, bestehend aus

1200 g Styrol  
 672 g n-Butylacrylat,  
 1328 g Hydroxyethylmethacrylat,  
 35 90 g Dibenzoylperoxid 75%ig (in Wasser dispergiert) und  
 90 g di-tert.-Butylperoxid

gleichmäßig in das siedende Lösungsmittelgemisch einfließen. Nach beendetem Zulauf wird noch weitere 4 Stunden durch Erhitzen unter Rückfluß gehalten, damit die Polymerisation vollständig erfolgt. Dann wurden 600 g Butylacetat hinzugefügt und gut durchgerührt.

40 Der Festkörper dieser Copolymerisatlösung beträgt 70 Gew.-%. Das Copolymerisat hat eine Säurezahl von 4 – 5 und eine Hydroxylzahl von etwa 140. Die Viskosität der Copolymerisatlösung beträgt im DIN-Becher mit 4 mm Auslauföffnung bei 25°C gemessen 18 000 cP.

45 Dieses Copolymerisat 8 kann, wie in der Tabelle VI für die Copolymerisate 2, 3, 4, 5, 6 und 7 angegeben, zusammen mit Epoxidharzen als Bindemittelmischung zu einem Stammlack als Grundierfüller verarbeitet werden. Die damit hergestellten Überzüge entsprechen der eingangs genannten Aufgabe der Erfindung.

Tabelle V

50 Viskositätsanstieg nach Herstellung der Bindemittelmischung 1 gemäß Beispiel 1 in Abhängigkeit der Zeit bei 50°C in Abwesenheit von Katalysatoren (Viskositätsmessung bei 20°C).

	Tage	Viskosität (cP)
55	1	13 960
	3	15 240
	10	15 240
	20	14 600

60 Die vorstehenden Viskositätsmessungen zeigen sehr deutlich, daß bei der Lagerung bei 50°C nach 20 Tagen nur ein geringer Viskositätsanstieg erfolgt ist. Dies bedeutet, daß das Bindemittelgemisch trotz des Vorhandenseins von Carboxylgruppen im Copolymerisatharz und Epoxidgruppen im Epoxidharz im Epoxidharz bei der Lagerung bei Außentemperaturen lagerstabil ist und nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Alle Angaben in der vorstehenden Tabelle VI bedeuten Gew.-%.

65 Die Anwendungsbeispiele 3 bis 8 verdeutlichen die Herstellung von Stammlacken als Grundierfüller. Der jeweilige Stammlack wird mit Härterlösung auf der Basis von Polyisocyanat (vgl. Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt b) vermischt und mit einem inerten organischen Lösungsmittelgemisch auf die für die angewendete Auftragetechnik erforderliche Verarbeitungsviskosität eingestellt (vgl. Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt c) und

als Grundierfüller auf die Metallfläche aufgetragen.

Spezielle Prüfungen an den gemäß den Anwendungsbeispielen 3 bis 8 hergestellten Grundierfüllern bzw. den Grundierfüller-Überzügen haben ergeben, daß die am Anfang der Patentbeschreibung angegebene Aufgabe der Erfindung durch die Anwendungsbeispiele eine praktische, leicht ausführbare Verwirklichung gefunden hat.

5

### Beispiele 2 bis 6

#### Herstellung der Copolymerisate 2 bis 6

Die Copolymerisate 2 bis 6 werden in der gleichen Weise, wie vorstehend bei der Herstellung des Copolymerisates 1 beschrieben, hergestellt. Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Zahlenangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente. Abweichend von dem bei der Herstellung des Copolymerisates 1 verwendeten Lösungsmittelgemisch wird bei der Herstellung der Copolymerisate 2 bis 6 gemäß den Angaben in der Tabelle II gearbeitet.

10

15

Tabelle I

Monomere	Copolymerisat 2	Copolymerisat 3	Copolymerisat 4	Copolymerisat 5	Copolymerisat 6
Styrol	68,3	48,7	48	58,2	30
Hydroxyethylmethacrylat	30,4	30	30,2	30	30
Acrylsäure	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Methylmethacrylat		20			18,4
n-Butylacrylat			20,5	10,5	20,3
Feststoffgehalt in Gew.-%	70	70,2	70,3	71,1	70
Viskosität bei 20°C der 60 gew.-%igen Lösung in Solvesso 100/Butoxyl	3240 cP	3920 cP	1240 cP	2280 cP	1430 cP

20

25

30

Tabelle II

Copolymerisat Nr.	Zulaufzeit der Monomeren	Lösungsmittelgemisch im Gewichtsverhältnis	Nachpolymerisationszeit <sup>1)</sup>	Rückflußtemperatur	Polymerisationsinitiatoren in Gew.-% <sup>***</sup> )
2	7	Shellsol <sup>3)</sup> A: Butoxyl <sup>2)</sup> = 2 : 1	3	160°C	DTBP*: 2,1 DBP**: 2,1
3	7	desgl.	3	160°C	DTBP: 2,1 DBP: 2,1
4	7	desgl.	3	160°C	DTBP: 2,1 DBP: 2,1
5	7	desgl.	3	160°C	DTBP: 2,1 DBP: 2,1
6	7	desgl.	5	155°/153°C	DTBP: 2,1 DBP: 2,1

35

40

45

\*) DTBP = Di-tert-Butylperoxyd

\*\*) DBP = Dibenzoylperoxyd mit 25 Gew.-% befeuchtet

\*\*\*) bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren

50

<sup>1)</sup> in Stunden

<sup>2)</sup> Butoxyl besteht aus Essigsäure-(3-methoxy-n-butylester)

<sup>3)</sup> Shellsol A aromatisches Lösungsmittelgemisch mit den Siedepunkten von 140—160°C

55

#### Ausführung der Referenzbeispiele 4—8

In den Referenzbeispielen 4—8 (Herstellung der Bindemittelmischungen 4—8) wird gemäß den Verfahrensan-  
gaben im Referenzbeispiel 1 gearbeitet. In der folgenden Tabelle III sind die abweichenden experimentellen  
Daten angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Festkörper in Gew.-% des eingesetzten Copoly-  
merisats und auf den Festkörper in Gew.-% des Epoxidharzes. Die Säurezahlen und die Hydroxylzahlen  
beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Bindemittelmischungen.

60

65

DE 35 46 594 C2

Tabelle III (Referenzbeispiele 4–8)

Herstellung der Bindemittelmischungen 4 bis 8

5		Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
10	Copolymerisat in Gew.-%	Nr. 2 50	Nr. 3 50	Nr. 4 50	Nr. 5 50	Nr. 6 50
15	Epoxidharz in Gew.-%	50	50	50	50	50
10	Treibstoffgehalt in Gew.-%	71	71	71,6	72,8	70
15	Viskosität bei 20°C	26 400 cP	27 500 cP	16 600 cP	21 600 cP	13 600 cP
20	Hydroxylzahl	230	230	230	230	142
25	Säurezahl	7	7	8	6	12

Tabelle IV

Viskositätsanstieg nach Herstellung der Bindemittelmischung in Abwesenheit und Anwesenheit eines Katalysators (Bindemittelmischung 1 gemäß Referenzbeispiel 1)

Temperatur 25°C

25		24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden
30	ohne Katalysator	14 400 cP	14 560 cP	14 560 cP
35	0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	14 400 cP	14 880 cP	15 760 cP
40	0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 400 cP	14 880 cP	15 200 cP
45	0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 400 cP	14 880 cP	15 200 cP

Temperatur 80°C

35		15 Minuten	30 Minuten	45 Minuten	60 Minuten
40	ohne Katalysator	14 400 cP	14 560 cP	14 720 cP	14 880 cP
45	0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	14 880 cP	15 200 cP	15 680 cP	16 000 cP
50	0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 560 cP	14 880 cP	15 360 cP	15 680 cP
55	0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 560 cP	15 040 cP	15 520 cP	15 760 cP

Temperatur 100°C

45		15 Minuten	30 Minuten	45 Minuten	60 Minuten
50	ohne Katalysator	14 880 cP	14 880 cP	15 520 cP	15 680 cP
55	0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	15 200 cP	15 680 cP	16 000 cP	16 560 cP
60	0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 880 cP	15 200 cP	15 680 cP	16 000 cP
65	0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 880 cP	15 200 cP	15 840 cP	16 160 cP

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß das Bindemittelgemisch auch bei erhöhten Temperaturen in der Abwesenheit oder in Anwesenheit von Katalysatoren recht lagerungsstabil ist. Dies bedeutet, daß bei der üblichen Lagerung des Bindemittelgemisches bei Außentemperaturen nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Tabelle VI

## Herstellung eines Stammlackes als Grundierfüller

	Anw.- Beisp.*3 Cop.**3	Anw.- Beisp. 4 Cop. 2	Anw.- Beisp. 5 Cop. 3	Anw.- Beisp. 6 Cop. 4	Anw.- Beisp. 7 Cop. 6	Anw.- Beisp. 8 Cop. 2	5
Acrylharz	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	10
Titandioxid A 59 (Anatas)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
Aluminiumsilikat ASP 600	19,0	19,0	19,0	19,0	23,0	23,0	
Eisenoxid gelb	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Zinkphosphat	10,0	10,0	10,0	10,0 ZP 10	10,0	10,0	
Talkum AT extra	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	15
Zinkoxid S-NT	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
Ethylglycolacetal	8,0	8,0	8,0	Methylglycol- acetat 8,0	7,0	7,0	
Butylacetat	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	3,5	
Sil. LD50/1%ig	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	20
Xylool	3,5	3,5	3,5	3,5	4,5	4,5	
Butylacetat	4,5	4,5	4,5	4,5	1,0	1,0	
Bentone 38 + Bykumen	8,0	8,0	8,0	8,0	1,0	1,0	
Nitrocellulose E 400 20gew.-%ig					8,0	8,0	25
in Butylacetat gelöst							
Epikote 1001 als Festkörper in %	25,0	25,0	15,0	15,0	50,0	50,0	
Festkörper der Bindemittelmischung	70,7	71,4	69,7	70,0	72,0— 73,0	71,3	
Viskosität cP	30 700	40 000	12 000	13 600	13 000— 15 000	26 400	30
Säurezahl	10	10	12	12	6—8	7,1	
Hydroxylzahl	175	173	142	142	210— 230,0		
					230		

\*) Anwendungsbeispiel

\*\*) Copolymerisat

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten durch Polymerisation in inneren Lösungsmitteln oder deren Gemischen, die bevorzugt einen Siedebereich von 120°C bis 180°C aufweisen, durch Erhitzen in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 70,00—21,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 2,00—0 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,
- c) 10,00—39,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- d) 0—20,00 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- e) 0—38,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt, wobei die zusätzliche Bedingung gilt, daß die Komponenten in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die Copolymerisate Hydroxylzahlen von 40 bis 180 aufweisen, durch Erhitzen auf 120° bis 180°C in Abwesenheit von Reglern copolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 51,00—30,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 1,00—2,00 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,
- c) 14,00—39,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- d) 10,00—20,00 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- e) 13,00—20,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 49,00—51,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 2,00—1,00 Gew.-% Acrylsäure,
- c) 16,00—14,00 Gew.-% Hydroxyethylacrylat,

40

45

50

55

60

65

DE 35 46 594 C2

d) 18,00—16,00 Gew.-% Methylmethacrylat,  
e) 18,00—15,00 Gew.-% Ethylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

a) 29,00—31,00 Gew.-% Styrol,  
b) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,  
c) 30,00—28,00 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat,  
d) 20,00—18,00 Gew.-% Methylmethacrylat,  
e) 21,00—18,00 Gew.-% Butylacrylat,

10 wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

5 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

a) 28,00—61,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,  
b) 1,00—2,00 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,  
c) 32,00—14,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,  
e) 24,00—38,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,

20 wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch auf 130° bis 180°C unter Rückfluß erhitzt wird und in dieses erhitzte Gemisch das Monomerengemisch sowie der (die) Polymerisationsinitiator(en) getrennt oder bevorzugt gemeinsam, langsam und über einen Zeitraum von 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden, gleichmäßig in das Reaktionsgefäß gegeben wird (werden), wobei unter Rückfluß die Polymerisationstemperatur von 130°C, bevorzugt 150°C, nicht unterschritten wird, und nach der Monomer- und Peroxidzugabe noch weitere 2 bis 8 Stunden unter Rückflußtemperatur polymerisiert wird bis die Monomeren einpolymerisiert vorliegen, wobei Wasser aus dem Reaktionsansatz durch azeotrope Destillation unter Rückführung des wasserfreien Destillates laufend entfernt wird.

30 7. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen Copolymerisatlösung zusammen mit Polyisocyanaten als Härter, inerten organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls weiteren, in Reaktionsslacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern üblichen Zusätzen, wobei sie als Bindemittel 10,00—90,00 Gew.-% Copolymerisate (als Festkörper berechnet) und 90,00—10,00 Gew.-% Epoxidharze enthält, wobei die Mengen der Copolymerisate und der Epoxidharze so ausgewählt vorliegen, daß diese sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

35 8. Verwendung der Copolymerisatlösung nach Anspruch 7, wobei im Bindemittel bis zu 10 Gew.-% in der Lackindustrie übliche Nitrocellulose enthalten ist.

40

45

50

55

60

65